

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 29 43 963 A 1

Int. Cl. 3:
C 23 F 11/14

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 29 43 963.2
31. 10. 79
14. 5. 81

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Hoenl, Dipl.-Chem. Dr., Hans; Trieselt, Dipl.-Chem. Dr.,
Wolfgang, 6700 Ludwigshafen, DE; Getto, Ing.(grad.),
Elmar, 6800 Mannheim, DE; Hettche, Dipl.-Chem. Dr.,
Albert, 6711 Hessheim, DE

㉓ Verwendung von Alkanolaminsalzen von Alkenylbernsteinsäuren als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen

DE 29 43 963 A 1

DE 29 43 963 A 1

2943963

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034126

Patentanspruch

Verwendung von Mono-, Di- und/oder Tri- C_2 - bis C_4 -Alkanol-
aminsalzen und/oder C_1 - bis C_4 -Alkyl-mono- und/oder Di- C_2 -
5 bis C_4 -alkanolaminsalzen von C_8 - bis C_9 -Alkenylbernstein-
säuren als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren in wäßrigen
Systemen.

10

15

20

25

30

35

442/79 Ze/G1 30.10.79

130020/0222

ORIGINAL INSPECTED

Verwendung von Alkanolaminsalzen von Alkenylbernsteinsäuren
als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen

5 Alkenylbernsteinsäuren sind bekannte Verbindungen und werden in an sich bekannter Weise zum Beispiel durch Umsetzung von Alkenen mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Verseifung bei erhöhter Temperatur erhalten.

10 In zahlreichen Patentschriften werden Alkenylbernsteinsäuren, ihre Ester, Amide und Alkali- oder Ammoniumsalze als Rostinhibitoren in Prozessen erwähnt, bei denen mit Wasser nicht mischbare Mineralöle die Hauptrolle spielen. Aus der DL-PS 123 449 ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäuren bekannt, die als Rostschutzmittel beispielsweise in Turbinenölen Verwendung finden.

20 Aus der US-PS 3 966 620 sind Kombinationen bekannt, die sich aus dem Reaktionsprodukt von Alkenylbernsteinsäureanhydrid, Trishydroxymethylaminomethan und 1,1'-Binaphthol als Rostschutzmittel zusammensetzen. Die US-PS 3 634 240 lehrt das Lithiumsalz von durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste substituierter Bernsteinsäure als Rostinhibitor.

25 Allen diesen Publikationen ist zu entnehmen, daß es sich hierbei um Inhibierungsprozesse handelt, bei denen ein mit Wasser nicht mischbares Öl den Inhibitor löst und ihn somit auf der Metalloberfläche gleichmäßig verteilt.

30 Für rein wäßrige Systeme sind sie nicht vorbeschrieben, da sie nicht oder nur wenig wasserlöslich sind. Selbst aber wenn sie eventuell wasserlöslich sind, etwa die oben genannten Lithiumsalze, so wurden sie nicht für rein wäßrige Systeme empfohlen, da die US-PS 3 634 240 zur Verbesserung der Löslichkeit den Zusatz von Alkylphenolen empfiehlt
35 (siehe Abstract a.a.O.).

- Andererseits sind als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren z.B. Salze von Sulfonamidocarbonsäuren (US-PS 2 578 725) oder Amidosulfocarbonsäuren (DE-OS 25 11 400) bekannt. Diese Mittel haben den Nachteil, daß ihre Herstellung häufig einen zu großen fabrikatorischen Aufwand erfordert und sie infolge ihres Gehalts an Amidosulfo- oder Sulfonamidgruppen häufig toxisch wirken oder zumindest toxische Wirkungen erwarten lassen, was aufwendige toxikologische Prüfungen erforderlich macht.
- Schließlich tritt bei bisher bekanntgewordenen Inhibitoren, die zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit kürzere Alkylgruppen enthalten, häufig ein unangenehmer Geruch auf, der bei vielen Prozessen störend in Erscheinung tritt.
- Aus "Seifen-Öle-Fette-Wachse" 103, Heft 6, 176-158 sind außerdem Acylsarkoside und Aminsalze längerkettiger Fettsäuren als wasserlösliche Korrosionsschutzmittel bekannt. Bei diesen beobachtet man vor allem auch eine zu starke Schaumbildung, die man bisher mit Schauminhibitoren zu unterdrücken suchte, was aber in zahlreichen Fällen sehr unwirtschaftlich ist.
- Das Ziel der Erfindung bestand darin Korrosionsinhibitoren gegen die Korrosion von Eisen oder von eisenhaltigen Legierungen in wäßrigen Systemen aufzufinden, die möglichst wenig toxisch wirkende Molekülbausteine enthalten, wasserlöslich sind, keinen oder möglichst wenig störenden Schaum entwickeln und dabei hinsichtlich ihrer korrosionsschützenden Wirkung den bisher bekannten Mitteln entsprechen.
- Dieses Ziel wurde Überraschenderweise mit der Verwendung von C₈- bis C₉-Alkenylbernsteinsäuren in Form ihrer Mono-, Di- und/oder Tri-C₂-C₄-alkanolaminsalze erreicht.

Dieser Befund mußte überraschen, denn es war bekannt, daß die ältere Literatur bevorzugt die C_{12} - und höheren Alkenylbernsteinsäuren empfohlen und zudem gelehrt hat, solche Produkte - auch die niedrigerer C-Zahl - seien öllöslich und demzufolge nur in solchen Prozessen anzuwenden, die in nichtwässrigen mit Wasser nicht mischbaren Systemen ablaufen.

Außerdem war nicht zu erwarten, daß wasserlösliche Alkanolaminsalze von C_8 - bis C_9 -Alkenylbernsteinsäuren schaumarm sind, da Salze ähnlichen Aufbaus infolge ihrer langen hydrophoben Gruppierung an sich zum Schäumen neigen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden (der Einfachheit halber so genannten) Alkanolaminsalze erhält man in erster Stufe durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit C_8 - bis C_9 -Alkenen. Dann neutralisiert man die durch Verseifung der entstandenen Alkenylbernsteinsäureanhydride erhaltenen Alkenylbernsteinsäuren mit einem der definitionsgemäßen Alkanolamine. Als C_8 - bis C_9 -Alkene wählt man vorzugsweise solche, die durch Trimerisierung von Propylen oder Dimerisierung von C_4 -Olefinschnitten ("Buten") erhältlich sind, d.h. es handelt sich um Isomeren-gemische, die pro Molekül eine Doppelbindung enthalten, die anschließend mit dem Maleinsäureanhydrid reagiert.

Diese Reaktion ist bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung; es sei auf das einschlägige Schrifttum verwiesen.

Zur Neutralisation kommen die definitionsgemäßen Alkanolamine in Betracht, und zwar vorzugsweise Di- oder Triäthanol- oder Isopropanolamine oder Methyl-diäthanolamine.

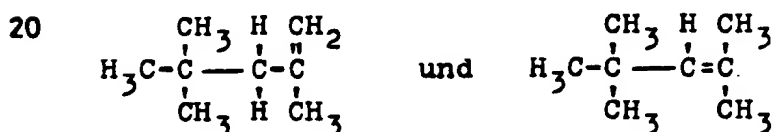
Als Korrosionsschutzmittel, die in einigen Fällen mikro-
 biozid wirken, kommen diese Salze für alle in wässrigem
 Medium ablaufenden Prozesse in Betracht, bei denen ein
 korrosiver Angriff des Prozeßmediums auf Eisen oder eisen-
 haltige Legierungen stattfinden kann, also z.B. bei tech-
 nischen Reinigungsmitteln, in Kühlschmierstoffen sowie bei
 der mechanischen Metallbearbeitung.

Den Prozeßmedien setzt man die Inhibitoren in Prozent-
 sätzen von 0,01 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Wasseranteil
 zu, die zu wählende Menge hängt vom jeweiligen Prozeß ab.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

15 Beispiel 1

896 g Di-iso-buten, das hauptsächlich aus folgenden zwei
 Isomeren besteht:



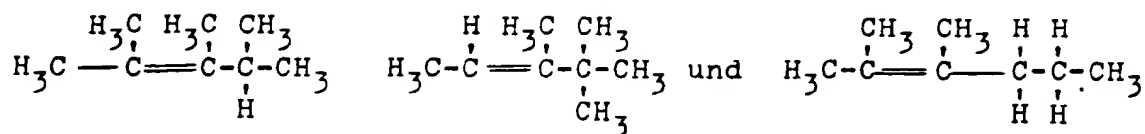
25 und 392 g Maleinsäureanhydrid werden 4 Stunden bei 190°C
 gerührt. Nicht umgesetzte Ausgangsprodukte werden abdestil-
 liert. Das Reaktionsprodukt (hauptsächlich Octenylbern-
 steinsäureanhydrid) wird ebenfalls abdestilliert. Aus-
 beute: 82 % der Theorie. Es wird anschließend mit der
 doppelten Menge Wasser und einer Spur Alkali einige Stun-
 den am Rückfluß gekocht. Die Dicarbonsäure scheidet sich
 ab. Anschließend wird das Salz mit Triäthanolamin durch
 einfaches Mischen bei Raumtemperatur hergestellt. Tri-
 äthanolamin wird im Überschuß zugegeben.

35

Beispiel 2

448 g Dibuten, das zu über 50 % aus folgenden drei isomeren
drei Verbindungen besteht:

5



10

und 98 g Maleinsäureanhydrid werden 3 Stunden bei 250°C
gerührt. Die weitere Behandlung wird wie in Beispiel 1
durchgeführt (Ausbeute = 82 % der Theorie).

15 Beispiel 3

504 g Tripropylen und 98 g Maleinsäureanhydrid werden
3 Stunden bei 250°C gerührt. Die weitere Behandlung wird
wie in Beispiel 1 durchgeführt (Ausbeute: 74 % der Theorie).

20

Beispiel 4

Anwendungstechnische Prüfung:

25 Geprüft wurden Produkte gemäß den Beispielen 1-3 im Ver-
gleich zu verschiedenen Korrosionsinhibitoren, die den
Stand der Technik repräsentieren.

Die korrosionsschützende Wirkung wurde durch den "Herbert"-
30 -Korrosionstest und den "Graugruß-Filterpapier"-Test be-
stimmt.

Die Tests wurden wie folgt durchgeführt:

35

a) Herbert-Korrisionstest

- Die Korrosionsschutzwirkung wurde mit verschiedenen Konzentrationen an Inhibitor in Wässern der Härte 10⁰d, 20⁰d und 23⁰d durchgeführt. Das Testsystem besteht aus einer standardisierten Grauguß-Platte und ebenfalls standardisierten Stahlspänen von 5 mm Länge, die von der Firma Alfred Herbert, Coventry/England geliefert werden. Die quadratische Platte mit den Abmessungen 100 x 100 x 5 mm wird vor der Prüfung mittels einer Bandschleifmaschine mit Korund-Schmirgelband der Körnung 120 sorgfältig abgeschliffen, mit Testbenzin und Äthanol gewaschen, sowie mit einem reinen Tuch getrocknet. Dann werden die mit dem Prüfungssystem gelieferten Stahlspäne, die unter standardisierten Bedingungen aus 0,40%igem Kohlenstoffstahl gewonnen werden, mittels eines geeigneten Metall- oder Plastiklöffels mit dem Fassungsvermögen eines normalen Teelöffels in vier Häufchen so auf die vorbereitete Gußstahlplatte gesetzt, daß sie voneinander und von den Rändern der Platte gleichen Abstand haben. Die Späne sollen in einfacher Schicht bei engstmöglicher Lage liegen.
- Die auf ihr Korrosionsverhalten zu prüfenden Lösungen bzw. Emulsionen werden mittels einer Meßpipette in solcher Menge auf die Späne-Häufchen gegeben, daß die die Gußstahlplatte erreichende Flüssigkeit gerade von den Spänen zusammengehalten wird. Nach einer Standzeit von 24 Stunden in einer Atmosphäre von 70% relativer Luftfeuchtigkeit werden die Späne von der Platte durch Kippen heruntergeschüttelt. Es hinterbleibt der deutlich sichtbare Umriß des angetrockneten wäßrigen Mediums. An den Kontaktstellen der Späne mit der Platte haben sich je nach Korrosivität der Flüssigkeit Rost-

marken kleinerer oder größerer Ausdehnung ausgebildet, die auch zu einer geschlossenen Rostschicht zusammengewachsen sein können. Die Beurteilung kann durch visuelles Abschätzen in Flächenprozent Rostanteil geschehen.

b) Grauguß-Filtertest

Eine weitere Korrosionsprüfung besteht in der Grauguß-Filterprobe. Verwendet wird eine Petrischale von ca. 10 cm Innendurchmesser mit passender Deckelschale. In die Petrischale legt man ein Schwarzband-Rundfilter. Auf das Filter werden mit einem passenden Löffel 5 bis 10 g grobe Grauguß GG-20-Späne so verteilt, daß ein gleichmäßiger Haufen in der Mitte entsteht, der ringsum ca. 1,5 cm vom Rand Abstand hat. Die Späne haben ca. 5 bis 8 mm Länge und müssen aus sauberem Grauguß-GG-20-Material ohne Verwendung von Bohröl oder sonstigen Kühlschmiermitteln gewonnen sein. Alle feinen Bestandteile müssen abgesiebt werden.

Von der auf Korrosivität zu prüfenden Lösung oder Emulsion werden jeweils 5 ml gleichmäßig mit einer Meßpipette auf die Späne gegeben. Der pH-Wert der Prüflüssigkeit wird registriert, da er für die Beurteilung von wesentlicher Bedeutung ist. Er kann auf einen bestimmten Standardwert, z.B. 8,5 gestellt sein. Nach der Befeuchtung wird die Deckelschale aufgesetzt und 2 Stunden unter normalen Laborbedingungen bei 23 bis 25°C und ca. 70% relativer Luftfeuchtigkeit stehen gelassen. Danach wird der Deckel abgenommen und das Filter kurz umgekehrt und auf die Oberfläche von Leitungswasser gelegt, wodurch es von den Spänen befreit wird. Gleich darauf wird das so befreite Filterpapier mit einer Indikatorlösung folgender Zusammensetzung

besprüht und dadurch durchtränkt:

- 1 g Kaliumhexacyanoferrat (III)
- 30 g Kochsalz
- 5 1 l Wasser

10 Dann läßt man den Indikator 17 Sekunden lang an der Luft einwirken. Schließlich wird sorgfältig in fließendem Trinkwasser gespült und an mäßig warmem Ort an der Luft getrocknet. Auf dem Filterpapier ergeben sich nach dieser Prozedur, je nach Korrosivität des Mediums, braungelbe, gelbe und/oder blaugrüne Flecken verschiedener Intensität, wobei die braungelbe oder gelbe Farbe ungünstiger zu bewerten ist. Ein einwand-

15 freies Verhalten zeigt sich durch Fehlen jeglicher Braun- oder Gelbfärbung und allenfalls spurenweisem Vorhandensein von blaugrünen, blassen Flecken an. Die Filter sind völlig farbstabil und können deshalb zur Dokumentation dienen. Eine Bewertungsskala kann folgendermaßen lauten:

20

sehr schlecht: (--)
intensive große überwiegend gelbbraune Flecken;

25 schlecht: (-)
intensive große Flecken mit etwa gleichem gelbbraunen und blaugrünen Anteil;

mittelmäßig: (+-)
30 abgeblaßte mittelgroße Flecken mit etwa gleichem gelben und blaugrünen Anteil;

gut: (+)
stark abgeblaßte, kleine (Stecknadelkopfgroße) Flecken
35 mit überwiegendem Anteil an blaugrün;

sehr gut: (++)

keinerlei Flecken oder höchstens sehr wenige, sehr kleine blaßblaugrüne Flecken.

5 c) Schaumverhalten

Es wurde in Anlehnung an die DIN 53902 die Schlag-
methode verwendet. Zur Prüfung genügte das einfache
Prüfungsverfahren, bei dem der Stempel mit der Loch-
platte per Hand 30 mal in 30 s gleichmäßig auf- und
abgeführt und dann vorsichtig herausgezogen wird
(IG-Schlagmethode). Das Schaumvolumen wird an dem
graduierten Schaumzylinder nach 1, 5 und 10 min in
ml abgelesen. Von Wichtigkeit sind daneben Angaben
über Temperatur, Konzentration und Wasserhärte.

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersicht-
lich.

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -
- 10 -

O.Z. 0050/034126

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle

	destilliertes Wasser (Schaumverhalten Schlagmethode, 2g/1 RT, Volumen Schaum in ml) nach 1 min 5 min 10 min				Trinkwasser 10° d Härte Inhibitor-Konzentration			
	1300	1000	900		0,5 ^x	0,75%	1,25%	2%
Vergleich 1: Oleoylsarkosidtri- äthanolaminsalz					70 +=	70 +	70 +	40 ++bis+
Vergleich 2: S-Phenyl-N-Methyl- -Sulfonamidocapron- säure-Triäthanolamin- -Salz	20	0	0		10 -	10 -	1 -	0 +-
Vergleich 3: Diäthanolaminoleat	1000	950	900		100 -	50 +-	10 bis+-	10 +
Beispiel 1: Iso- -octenyl-bernstein- säure-Triäthanolamin- salz (85 %ig)	0	0	0		2 -	0 +-	1 ++	1 ++
Beispiel 2: Iso- -octenyl-bernstein- säure-Triäthanolamin- salz (87,5 %ig)	0	0	0		1 +-	0 +	0 ++	0 ++
Beispiel 3: Iso- -nonenyl-bernstein- säure-Triäthanolamin- salz (80 %ig)	10	0	0		60 -	10 +-	1 ++	0 ++

130020/0222

Tabelle (Fortsetzung)

	Trinkwasser 23 d Härte			künstl. Wasser 20 d Härte		pH-Wert 1% ig in destil- liertes Wasser	Löslichkeit 1% ig in destil- liertes Wasser
	2 %	3 %	5	2 %	3 %		
Vergleich 1: Oleoylsarkosidtri- äthanolaminsalz	5	2	++bis+	80	20	8,5	klar (SOPW loc. cit.)
Vergleich 2: S-Phenyl-N-Methyl- -Sulfonamidocapron- säure-Triäthanolamin- -Salz	0	0	++	0	0	8,2	klar (DE 12 98 672)
Vergleich 3: Diäthanolaminoleat	10	5	++bis+	50	20	8,5	klar (SOPW loc. cit.)
Beispiel 1: Iso- -octenyl-bernstein- säure-Triäthanolamin- salz (85 %ig)	1	0	++	1	+	8,4	klar
Beispiel 2: Iso- -octenyl-bernstein- säure-Triäthanolamin- salz (87,5 %ig)	0	0	++	1	++bis+	8,5	klar
Beispiel 3: Iso- -nonenyl-bernstein- säure-Triäthanolamin- salz (80 %ig)	0	0	++	0	++	8,5	transparent

* bezogen auf Feststoff (Gewicht)

obere Zahl: Herbert Test (Flächen-% Rost)

unteres Zeichen: Grauguß-Test (++) = sehr gut, + = gut, +- = mittelmäßig, - = schlecht,
-- = sehr schlecht)

THIS PAGE BLANK (USPTO)